

Alkoxylierte Diallylaminderivate enthaltende wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polymerisate

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polymerisate enthaltend alkoxylierte Diallylaminderivate, ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren, deren Anhydride oder Gemische davon sowie gegebenenfalls eines oder mehrere weitere ethylenisch ungesättigte Monomere,

10 Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Additive in mineralischen Baustoffen, Waschmitteln oder in kosmetischen Zubereitungen.

US 3,585,148 beschreibt die Copolymerisation von ethoxylierten Diallylaminen und Acrylamid sowie deren Verwendung als Demulgator in dispergierten Öl-in-nicht-ölgigen
15 kontinuierlichen Phasen.

Die anti-bakterizide Wirkung von polyethoxylierten Diallylaminen für Kontaktlinsen wird in DE 2916698 beansprucht.

20 Die Verwendung von polyethoxylierten Diallylaminen in Waschmitteln wird in EP 111 965 und EP 112 592 beansprucht. Ebenfalls offenbart ist die Synthese der ethoxylierten Diallylamine aus Diallylamin sowie die Herstellung der Homopolymere. Copolymerisate sind nicht offenbart.

25 Polycarboxylate mit Polyetherseitenketten bzw. Copolymere aus ungesättigten Säuren und Polyethermakromonomeren und ihre Verwendung als Betonfließmittel, bzw. Zementdispergiermittel sind bekannt.

EP 736 553 beschreibt Copolymere aus ungesättigten Dicarbonsäuren
30 (Maleinsäureanhydrid) und alkoxylierten Alkenylethern (z.B. ethoxylierter Allylalkohol) die bis zu 20 Mol% Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat enthalten können.

DE 19653524 beschreibt wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymerisate, die Carboxylgruppen und Polyalkylenoxidseitenketten enthalten

35

EP 850 994 beschreibt ein Zement-Additiv, das aus einem ungesättigten Polyalkylenglykoether-Monomer und Maleinsäureanhydrid hergestellt wird.

EP 850 895 beschreibt ein Zement-Dispergiermittel bestehend aus einer
40 Polycarbonsäure mit Polyalkylenoxid-Seitenketten

2

EP 1 118 598 beschreibt ebenfalls Zement-Dispergiermittel bestehend aus einer Polycarbonsäure mit Polyalkylenoxidseitenketten. Als Monomere werden hier auch ethoxylierter Allylalkohol und ethoxylierter Methallylalkohol genutzt.

- 5 WO 01/21542 beschreibt ein Zement-Dispergiermittel erhältlich durch Polymerisation mindestens einer Verbindung (A) vom Typ $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{CH}_2\text{O}(\text{R}_2\text{O})_m\text{R}_3$, mit R_1 Wasserstoff oder Methyl; R_2 C_2 - C_3 -Alkyl; R_3 Wasserstoff oder Methyl und m ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 300) und mindestens einer Verbindung (B) $\text{CH}_2=\text{CR}_4\text{COO}(\text{R}_5\text{O})_n\text{R}_6$, mit R_4 Wasserstoff oder Methyl; R_5 C_2 - C_3 -Alkyl; R_6 Wasserstoff oder Methyl und n ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 300) und (C) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und (D) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure und anschließender Neutralisation des Copolymers.

15 Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die aus dem Stand der Technik bekannten Additive für die erfindungsgemäßen Verwendungen noch der Verbesserung bedürfen.

- 20 Insbesondere ist die verflüssigende Wirkung der Additive in mineralischen Baustoffen bei niedrigen Wasser/Bindemittel-Verhältnissen in der Regel noch nicht ausreichend oder bleibt nur über eine kurze Zeitspanne erhalten. Eine höhere Dosierung des Fließmittels kann diesen Mangel zwar teilweise ausgleichen, dies hat aber in aller Regel neben der Unwirtschaftlichkeit einer solchen Vorgehensweise erhebliche
- 25 Einbußen bei der erreichbaren mechanischen Festigkeit oder zumindest nicht akzeptable Verzögerungen der Abbindeggeschwindigkeiten zur Folge.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Additive, insbesondere für mineralische Baustoffe zur Verfügung zu stellen, die hinsichtlich ihrer verflüssigenden

30 Wirkung Vorteile gegenüber den bekannten Additiven für mineralische Baustoffe aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polymerisate enthaltend

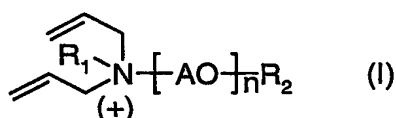
- 35
- (a) mindestens ein alkoxyliertes Diallylaminderivat (Monomer A)
 - (b) mindestens eine ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure, deren Anhydride oder Gemische davon (Monomer B) sowie
 - (c) gegebenenfalls eines oder mehrere weitere ethylenisch ungesättigte Monomere
- 40 C

vorteilhafte Eigenschaften als Additive für Waschmittel, in kosmetischen Mitteln und insbesondere in mineralischen Baustoffen aufweisen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen trotz ausgezeichneter verflüssigender Wirkung auf zementäre Baustoffe weniger Nachteile im Abbindeverhalten oder hinsichtlich der Festigkeit der abgebundenen Baustoffe auf.

- Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der Polymerisate in
 10 Waschmitteln, kosmetischen Mitteln, in mineralischen Baustoffen, sowie mineralische Baustoffe, Waschmittel oder kosmetische Mittel enthaltend die erfindungsgemäßen Polymerisate sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer A mindestens eine
 15 Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt



wobei

20

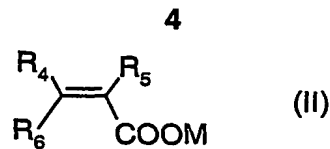
AO ein C₁-C₁₂-Alkylenoxid, Styroloxid oder ein Gemisch von zwei oder mehr Arten hiervon bedeutet, wobei die zwei oder mehr Arten entweder in Blockform oder in statistischer Form aneinander gefügt sein können,
 n eine ganze Zahl von 2 bis 200

25 R₁ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder einen gegebenenfalls substituierten Benzylrest bedeutet und

R₂ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₃₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl, Schwefelsäure(halb)ester, Phosphorsäureester, NR'R'', NR'R''R'''³⁺ bedeutet und

30 R', R'', R''' jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, einen geradkettig oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkyl- oder einen geradkettig oder verzweigten C₁-C₂₀-Hydroxyalkylrest bedeuten.

- In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer B mindestens eine
 35 Verbindung der allgemeinen Formel II, oder deren Anhydride eingesetzt



wobei

- 5 R_4, R_5 unabhängig voneinander entweder gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten,
 R_6 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder eine Gruppe COOM bedeutet und
 M Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallion, Ammonium oder ein
 organisches Ammoniumion bedeutet.

10

Unter mineralischen Baustoffen sind Zubereitungen zu verstehen, die als wesentliche Bestandteile mineralische Bindemittel wie Kalk, Gips und/oder insbesondere Zement sowie als Zuschläge dienende Sande, Kiese, gebrochene Gesteine oder sonstige Füllstoffe z.B. natürliche oder synthetische Fasern enthalten. Die mineralischen

- 15 Baustoffe werden in der Regel durch Zusammenmischung der mineralischen Bindemittel und der Zuschläge zusammen mit Wasser in eine gebrauchsfertige Zubereitung überführt, die, wenn sie sich selbst überlassen ist, mit der Zeit an der Luft oder auch unter Wasser steinartig aushärtet

- 20 Anmerkung: Unter Wasser geht bei Zement, aber nicht bei Kalk und nur schlecht bei Gips.

Unter C_1 - C_{12} -Alkylenoxiden versteht man beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1-Butylenoxid, Isomere des Butylenoxid, höhere Alkylenoxide, wie Dodecenoxid, Styroloxid sowie Mischungen der Oxide in beliebiger Reihenfolge, wobei der Ethylenoxidgehalt mindestens 40 % betragen sollte . Bevorzugt bedeutet Alkylenoxid Ethylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid.

- 25

n bedeutet eine ganze Zahl von 2 bis 200, bevorzugt von 5 bis 150, insbesondere bevorzugt von 10 bis 100.

30

Unter einem C_1 - C_{20} -Alkylrest versteht man lineare oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffketten mit bis zu 20, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl etc., vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl.

35

Unter einem C_5 - C_8 -Cycloalkylrest versteht man einen cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, ausgewählt unter Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder

Cyclooctyl, die gegebenenfalls mit 1,2,3 oder 4 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein können.

- 5 C₆-C₂₀-Aryl steht für Arylgruppen, die über eine Alkyleneinheit gebunden sind und die 6 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen können, z.B. Benzyl, Phenyl, oder Ethylphenyl.

C₁-C₃₀ Alkanoyl steht für einen Rest, der sich von einer aliphatischen Carbonsäure ableitet und umfasst somit neben Formyl solche Alkylreste, die über eine Carbonylgruppe gebunden sind.

10

C₇-C₂₁-Aroyl entspricht C₇-C₂₁-Arylcarbonyl und steht für einen Arylrest, der über eine Carbonylgruppe gebunden ist und leitet sich somit von Derivaten der Benzoesäure und der Naphtoesäure ab.

- 15 Unter einem ein- oder zweiwertigen Metallion versteht man die Kationen der Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ sowie Ag⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Ce²⁺. Bevorzugt sind die Kationen der Alkali und Erdalkalimetalle Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ sowie Zn²⁺. Besonders bevorzugt Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺,
20 Ca²⁺ und Zn²⁺.

Eine organisches Ammoniumion bedeutet ein einwertiges Ion, das durch Protonierung eines Mono-, Di- oder Trialkylamin oder eines Mono-, Di- oder Trialkanolamins mit 1 – 10 Kohlenstoffatomen entsteht. Beispiele für Mono-, Di- und Trialkylamine sind
25 Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, i-Propylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-i-propylamin, Trimethylamin, Triethylamin. Beispiele für Mono-, Di- und Trialkanolamine sind 2-Aminoethanol, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin.

- 30 R₁ bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl.

R₂ bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder Phenyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder Methyl.

35

R₄ und R₅ bedeuten vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl

R₆ bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe COOM.

M bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder ein einwertiges Metallion.

- 40 R', R'', R''' bedeuten vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder 2-Hydroxyethyl.

Als Monomere A werden bevorzugt alkoxylierte Diallylaminamine mit 2 – 100 mol Alkylenoxid eingesetzt, die als weiteren Rest R_1 bevorzugt Wasserstoff oder Methyl tragen. Bevorzugte Alkylenoxide sind dabei Ethylenoxid oder Propylenoxid, die allein,
5 in statistischer oder Blockreihenfolge im Monomer A vorliegen können.

Als Monomere B werden bevorzugt monoethylenisch ungesättigte C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure oder 2-Ethylpropensäure eingesetzt, ethylenisch ungesättigte C_4 - C_6 -Dicarbonsäuren wie
10 Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Anyhdride, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid oder deren Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze.

Neben den Monomeren A und B kann das Polymerisat gegebenenfalls noch Monomere C enthalten. Als Monomere C können beispielsweise C_1 - C_8 -Alkylester oder
15 C_1 - C_4 Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure oder Ester von mit 2 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon, alkoxylierten C_1 - C_{18} -Alkoholen mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropyl(meth) acrylat, Butyl(meth)acrylat eingesetzt werden.

20 Das molare Verhältnis der Monomeren A zu den Monomeren B beträgt 1 : 1 bis 1 : 6, bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 5.

Bevorzugte Polymerisate enthalten 1 - 70 Mol-% Monomer A, 10 - 99 Mol-% Monomer
25 B und 0 - 50 Mol-% Monomer C.

Die Herstellung der Alkylenoxide kann z.B. durch Alkoxylierung von Diallylamin in mehreren Schritten erfolgen. In einem ersten Schritt wird Diallylamin in Gegenwart eines Lösungsmittels oder auch pur mit mindestens einem Äquivalent Alkylenoxid
30 umgesetzt. Die so erhaltene Vorstufe wird in Gegenwart eines Katalysators weiter mit Alkylenoxid umgesetzt, wobei alle aus dem Stand der Technik für die Polymerisation von Alkylenoxiden bekannten Katalysatoren verwendet werden können - wobei alle aus dem Stand der Technik für die Polymerisation von Alkylenoxiden bekannten und mit Aminen kompatiblen Katalysatoren in Frage kommen. Ein Überblick über einige
35 Katalysatoren wird z.B. gegeben in F.E. Bailey, Jr, J.V. Koleske, Alkylene Oxides and their Polymers, NY and Basel 1991, S. 35 ff. Besonders bevorzugt werden basische Katalysatoren wie NaOH, KOH, CsOH, KotBu, NaOMe oder Mischungen der Basen mit Kronenethern verwendet.

Das Additionsprodukt aus Alkylenoxiden und Diallylamin kann weiter funktionalisiert werden. Beispielsweise kann mit Alkylierungsmitteln quaterniert werden, die OH-Gruppen können in Sulfate, Sulfonate, Phosphate oder Phosphonate überführt werden. Es resultieren dann kationische, anionische oder betainische Strukturen.

5

Die Polymerisate können nach üblichen Polymerisationsverfahren als Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation und bei schlechter Löslichkeit der Monomere auch als Emulsions, Dispersions- oder Suspensionspolymerisation durchgeführt werden. Ebenfalls ist es möglich, bei hinreichend schlechter Löslichkeit des

10 Polymerisats im Reaktionsgemisch die Polymerisation als Fällungspolymerisation durchzuführen.

Bei den genannten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt unter Ausschluss von Sauerstoff, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom gearbeitet. Für alle

15 Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z. B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Knetter. Bevorzugt sind die Methoden der Lösungs- und Emulsionspolymerisation. Erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation, empfiehlt es sich, dem Reaktionsmedium Tenside oder

20 Schutzkolloide zuzusetzen. Eine Zusammenstellung geeigneter Emulgatoren und Schutzkolloide findet sich beispielsweise in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1 Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 411 ff.

25 Die Polymerisation kann in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie z.B. Toluol, o-Xylol, p-Xylol, Cumol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, technischen Mischungen von Alkylaromaten, Cyclohexan, technischen Aliphatenmischungen, Aceton, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykolen und Glykolderivaten, Polyalkylenglykolen und deren Derivate, Diethylether, tert.-Butylmethylether, Essigsäuremethylester, Isopropanol,

30 Ethanol, Wasser oder Mischungen wie z.B. Isopropanol/Wasser-Mischungen ausgeführt werden. Vorzugsweise wird als Lösungs- oder Verdünnungsmittel Wasser, gegebenenfalls mit Anteilen bis zu 60 Gew.-% an Alkoholen oder Glykolen verwendet. Besonders bevorzugt wird Wasser eingesetzt.

35 Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 20 bis 300, vorzugsweise von 40 bis 150°C durchgeführt werden. Je nach Wahl der Polymerisationsbedingungen lassen sich gewichtsmittlere Molekulargewichte (M_w) z.B. von 1000 bis 1 00 000, bevorzugt von 5000 - 50000 einstellen. M_w wird bestimmt durch Gelpermeationschromatographie.

40

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 30, vorzugsweise 0,05 bis 15, insbesondere bevorzugt 0,2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren. Bei mehrkomponentigen Initiatorsystemen (z.B. Redox-Initiatorsystemen) beziehen sich die vorstehenden Gewichtsangaben auf die Summe der Komponenten.

Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxidester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxidcarbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert.-Butylhydroperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat und Azodiisobutyronitril.

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden. Solche Redox-Initiatorsysteme enthalten mindestens eine peroxidhaltige Verbindung in Kombination mit einem Redox-Coinitiator z.B. reduzierend wirkende Schwefelverbindungen, beispielsweise Bisulfite, Sulfite, Thiosulfate, Dithionite und Tetrathionate von Alkalimetallen und Ammoniumverbindungen. So kann man Kombinationen von Peroxodisulfaten mit Alkalimetall- oder Ammoniumhydrogensulfiten einsetzen, z.B. Ammoniumperoxodisulfat und Ammoniumdisulfit. Die Menge der peroxidhaltigen Verbindung zum Redox-Coinitiator beträgt 30 : 1 bis 0,05 : 1.

In Kombination mit den Initiatoren bzw. den Redoxinitiatorsystemen können zusätzlich Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden, z.B. Salze von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium und Mangan. Geeignete Salze sind z.B. Eisen (II).sulfat, Kobalt (II)chlorid, Nickel(II)sulfat, oder Kupfer(I)chlorid. Bezogen auf die Monomeren wird das reduzierend wirkende Übergangsmetallsalz in einer Konzentration von 0,1 ppm bis 1000 ppm eingesetzt. So kann man Kombinationen von Wasserstoffperoxid mit Eisen(II)-Salzen einsetzen, wie beispielsweise 0,5 bis 30 % Wasserstoffperoxid und 0,1 bis 500 ppm Mohrsches Salz.

Auch bei der Polymerisation in organischen Lösungsmitteln können in Kombination mit den oben genannten Initiatoren Redox-Coinitiatoren und/oder Übergangsmetallkatalysatoren mitverwendet werden, z.B. Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen, wie Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Chrom. Die üblicherweise verwendeten Mengen an Redox Coinitiatoren bzw. Übergangsmetallkatalysatoren betragen etwa 0,1 bis 1000 ppm, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren.

Um das mittlere Molekulargewicht der Polymerisate zu kontrollieren, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropionsäure, Cystein, N-Acetylcystein, aber auch Natriumhypophosphit oder Natriumhydrogensulfit. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren eingesetzt. Auch durch die Wahl des geeigneten Lösungsmittels kann auf das mittlere Molekulargewicht Einfluss genommen werden. So führt die Polymerisation in Gegenwart von Verdünnungsmitteln mit benzyllischen H-Atomen zu einer Verringerung des mittleren Molekulargewichtes durch Kettenübertragung.

Um das Molekulargewicht der Polymerisate zu erhöhen, kann es zweckmäßig sein, die Copolymerisation in Gegenwart von geringen Mengen Vernetzern durchzuführen. Hierfür können übliche Vernetzer wie Bis(acrylsäurester) von Diolen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykolbisacrylat, Triethylenglykol oder Polyethylenglykol in einer Menge von 0,01 – 5 % bezogen auf die Monomere eingesetzt werden.

Wird das Polymerisat nach dem Verfahren einer Lösungspolymerisation in Wasser gewonnen, so ist üblicherweise keine Abtrennung des Lösungsmittels notwendig. Besteht dennoch der Wunsch, das Polymerisat zu isolieren, kann z.B. eine Sprühtrocknung durchgeführt werden.

Wird das Polymerisat nach der Methode einer Lösungs-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation in einem wasserdampfgefährlichen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt, so kann das Lösungsmittel durch Einleiten von Wasserdampf abgetrennt werden, um so zu einer wässrigen Lösung oder Dispersion zu gelangen. Das Polymerisat kann von dem organischen Verdünnungsmittel auch durch einen Trocknungsprozess abgetrennt werden.

Bevorzugt liegen die Polymerisate in Form einer wässrigen Dispersion oder Lösung mit Feststoffgehalten von vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 65 Gew.-% vor. Die K- Werte der Polymerisate liegen bevorzugt im Bereich von 20 - 45.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für Zementmischungen, wie Beton oder Mörtel. Unter Zement ist beispielsweise Portlandzement, Tonerdezement oder vermischter Zement, wie beispielsweise Puzzolanzement, Schlackenzement oder andere Typen zu verstehen. Portlandzement wird bevorzugt. Die Copolymere werden in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Zementes
10 eingesetzt.

- Die Polymerisate können in fester Form, die durch Trocknung, beispielsweise durch Sprühtrocknung von Polymerlösungen oder Dispersionen, wie sie bei der
15 Polymerisation anfallen, erhältlich ist, zu der gebrauchsfertigen Zubereitung des mineralischen Baustoffs gegeben werden. Auch ist es denkbar, die Copolymerisate mit dem mineralischen Bindemittel zu formulieren und hieraus die gebrauchsfertigen Zubereitungen des mineralischen Baustoffs zu bereiten. Vorzugsweise wird das Copolymer in flüssiger, d.h. gelöster emulgierter oder suspendierter Form,
20 beispielsweise in Form der Polymerisationslösung, bei der Zubereitung des mineralischen Baustoffs eingesetzt.

- Für die Anwendung in Beton oder Mörtel kann es vorteilhaft sein, Polymere einzusetzen, die erst in Gegenwart des alkalischen Betons oder Mörtels in eine
25 wasserlösliche und damit wirksame Form übergehen, wie z.B. Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridstrukturen. Die langsame Freigabe des wirksamen Polymeren hat eine länger anhaltende Wirksamkeit zur Folge.

- Die erfindungsgemäßen Polymeren können auch in Kombination mit den bekannten
30 Betonfließmitteln und/oder Betonverflüssigern auf Basis von Naphthalinformaldehyd-Kondensat-Sulfonat, Melaminformaldehyd-Kondensaten-Sulfonat, Phenolsulfonsäure-Formaldehydkondensat, Ligninsulfonaten und Gluconaten eingesetzt werden. Weiterhin können sie zusammen mit Cellulosen, z.B. Alkyl- bzw. Hydroxyalkylcellulosen, Stärken oder Stärkederivaten eingesetzt werden. Auch können
35 sie in Kombination mit hochmolekularen Polyethylenoxiden (Mw 100 000 – 8 000 000) verwendet werden.

- Weiterhin können Additive wie Luftporenbildner, Expansionsmittel, Hydrophobiermittel, Abbindeverzögerer, Abbindebeschleuniger, Frostschutzmittel, Dichtungsmittel,
40 Pigmente, Korrosionsinhibitoren, Fließmittel, Einpreßhilfen, Stabilisierer oder

Mikrohohlkugeln zugemischt werden. Solche Additive sind beispielsweise in der EN 934 beschrieben.

5 Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Polymerisate auch zusammen mit
filmbildenden Polymerisaten verwendet werden. Hierunter sind solche Polymerisate zu
verstehen deren Glasübergangstemperatur $\leq 65^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\leq 50^{\circ}\text{C}$, besonders
bevorzugt $\leq 25^{\circ}\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ist. Anhand der von Fox (T.G.
Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser.II) 1, 1956, 123 aufgestellten Beziehung zwischen
10 Glasübergangstemperatur von Homopolymerisaten und der Glasübergangstemperatur
von Copolymeren ist der Fachmann in der Lage, geeignete Polymere auszuwählen.

Weiterhin ist es oftmals von Vorteil, wenn man die erfindungsgemäßen Polymerisate
gemeinsam mit Antischaummitteln verwendet. Hierdurch wird verhindert, dass beim
Zubereiten der gebrauchsfertigen mineralischen Baustoffe zu viel Luft in Form von
15 Luftporen in den Beton eingetragen werden, welche die Festigkeit des abgebundenen
mineralischen Baustoffs herabsetzen würden. Geeignete Antischaummittel umfassen
insbesondere Antimschaummittel auf Polyalkylenoxidbasis, Trialkylphosphate, wie
Tributylphosphat, und Silikon-basierende Entschäumer. Ebenfalls geeignet sind die
Ethoxylierungsprodukte und die Propoxylierungsprodukte von Alkoholen mit 10 bis 20
20 Kohlenstoffatomen. Ebenfalls geeignet sind die Diester von Alkylenglykolen bzw.
Polyalkylenglykolen sowie weitere übliche Antischaummittel. Derartige
Antischaummittel werden üblicherweise in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%
und vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polymerisate verwendet.

25 Die Antischaummittel können auf verschieden Weise mit dem Polymer kombiniert
werden. Liegt das Polymer beispielsweise als wässrige Lösung vor, kann das
Antischaummittel fest oder gelöst zu der Polymerlösung zugegeben werden. Ist das
Antischaummittel in der wässrigen Polymerlösung nicht löslich, dann können
Emulgatoren oder Schutzkolloide zu seiner Stabilisierung zugesetzt werden.

30 Liegt das erfindungsgemäße Polymerisat in Form eines Feststoffes, wie er z.B. aus
einer Sprühtrocknung oder Sprühwirbelschichtgranulierung hervorgeht, so kann das
Antischaummittel als Feststoff zugemischt werden oder aber beim
Sprühtrocknungsprozess oder Sprühgranulierungsprozess gemeinsam mit dem
35 Polymeren konfektioniert werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch
darauf einzuschränken:

40 Beispiele

I. Analytik

Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes

5

Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Gel-Permeations- Chromatographie (=GPC) mit wässrigen Elutionsmitteln.

Die GPC wurde mit einer Gerätekombination der Firma Agilent (Serie 1100) durchgeführt. Hierzu gehören:

10

Begaser Modell G 1322 A

Isokratische Pumpe Modell G 1310 A

Autosampler Modell G 1313 A

Säulenofen Modell G 1316 A

15

Steuermodul Modell G 1323 B

Differentialrefraktometer Modell G 1362 A

Als Eluent dient im Falle von in Wasser gelösten Polymeren ein 0,08 mol/L TRIS-Puffer (pH=7,0) in destilliertem Wasser + 0,15 mol/L Chlorid-Ionen aus NaCl und HCl.

20

Die Trennung fand in einer Trennsäulenkombination statt. Verwendet werden die Säulen Nr. 787 und 788 (je 8 x 30 mm) der Firma PSS mit Trennmaterial GRAL BIO linear. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug 0,8 mL/min bei einer Säulen-Temperatur von 23°C.

25

Die Kalibrierung erfolgt mit Polyethylenoxid-Standards der Fa. PPS mit Molekulargewichten von $M = 194 - 1700000$ [mol/g].

Bestimmung des K-Wertes

30

Die K-Werte der wässrigen Natriumsalzlösungen der Copolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration des Natriumsalzes des Copolymerisates von 1 Gew.-% bestimmt.

35

Bestimmung des Feststoffgehaltes

40

In ein Alu-Schälchen wird eine definierte Menge der Probe (ca. 0,5 - 1 g) eingewogen (Einwaage). Die Probe wird unter einer IR-Lampe (160 Volt) für 30 Minuten getrocknet.

Danach wird erneut die Masse der Probe bestimmt (Auswaage). Der prozentuale Feststoffgehalt (FG) errechnet sich wie folgt:

$$FG = \text{Auswaage} \times 100 / \text{Einwaage} [\text{Gew.}\%]$$

5

1. Herstellung der Reaktivalkoxylate:

Beispiel A: Diallylamin + 21 EO

- 10 In einem 20 L Stahlreaktor mit Mantelkühlung, Oxiddosierung und Innenthermometer wurden 2,471 kg Diallylamin und 0,126 kg demineralisiertes Wasser vorgelegt. Der Reaktor wurde kurz evakuiert und anschließend bei 25°C mit Stickstoff ein Druck von 15,4 bar aufgebaut. Nach 50 Minuten wurde auf 3 bar entspannt und auf 80°C erwärmt. Nun wurde innerhalb von 80 Minuten 1,120 kg Ethylenoxid so zudosiert, dass
- 15 der Druck zwischen 2,8 und 4,3 bar gehalten wurde und die Temperatur 95°C nicht überstieg. Nach Dosierung des Ethylenoxid ließ man 120 Minuten nachrühren und kühlte dann auf 50°C ab. 1,217 kg wurden aus dem Reaktor abgelassen. Zu dem verbleibenden Material wurden 0,1463 kg einer 45% wässrigen KOH-Lösung zugefügt. Die Temperatur wurde auf 103°C erhöht und bei einem Druck von <10 mbar
- 20 entwässert. Anschließend wurde mit Stickstoff ein Druck von 2 bar aufgebaut und auf 122°C erwärmt und innerhalb von 1310 Minuten 14,817 kg Ethylenoxid zugegast wobei der Druck zwischen 2 und 5,5 bar gehalten wurde und die Temperatur 135°C nicht überstieg. Die Dosierung wurde nach 240 Minuten unterbrochen, bei 118°C weitergerührt, das restliche Oxid innerhalb von 110 Minuten dosiert und 129 Minuten
- 25 bei dieser Temperatur weitergerührt. Es wurde auf 80°C abgekühlt und 10,36 kg wurden aus dem Reaktor abgelassen. Das Produkt hatte eine OH-Zahl von 62,9 mg KOH/g.

Beispiel B: Diallylamin + 40 EO

30

- Das nach Beispiel 1 im Reaktor verbliebene Produkt wurde im selben Reaktor auf 86°C erwärmt und mit Stickstoff inertisiert und ein Druck von 2 bar aufgebaut. Anschließend wurde auf 115°C erwärmt und innerhalb von 240 Minuten 6,964 kg Ethylenoxid so zugegast, dass die Temperatur 130°C nicht überstieg und der Druck zwischen 2 und
- 35 5,8 bar blieb. Nach beendeter Zudosierung wurde noch 120 Minuten bei 117°C nachgerührt und 13,24 kg Produkt aus dem Reaktor ausgefüllt. Das Produkt hatte eine OH-Zahl von 32,03 mg KOH/g.

Beispiel C: Diallylamin + 80 EO

40

3,574 kg des nach Beispiel 1 hergestellten Produktes wurden in dem in Beispiel 1 verwendeten Reaktor mit 0,04464 kg einer 45 %igen wässrigen KOH-Lösung versetzt und analog Beispiel 2 mit 10,105 kg Ethylenoxid umgesetzt. Es wurden 13,51 kg Reaktorausgang erhalten mit einer OH-Zahl von 24,13 mg KOH/g.

5

Quaternierung

Beispiel 1

Diallylamin + 20EO quaterniert

10

In einem 1-L-Glasreaktor mit Wasserbadheizung, Ankerrührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 548,18 g Diallylamin + 20EO bei 60°C geschmolzen. Zu dieser Schmelze tropfte man gleichmäßig innerhalb einer Stunde 67,10 g Dimethylsulfat. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2,5 Stunden bei 60°C gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen.

15

Beispiel 2

Diallylamin + 40EO quaterniert

20

In einem 500-ml-Vierhalskolben mit Wasserbadheizung, Ankerrührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 260,00 g Diallylamin + 40EO bei 65°C geschmolzen. Zu dieser Schmelze tropfte man gleichmäßig innerhalb einer Stunde 16,74 g Dimethylsulfat. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 Stunden bei 65°C gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen.

25

II. Herstellvorschriften der Copolymere

Beispiel 1:

30

In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflussskühler und Tropftrichter wird 306,21 g Wasser vorgelegt und aufgeheizt bis 100°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei Rückfluss 192g Diallylamin + 20EO gelöst in 48 g Wasser und 56,57 g Acrylsäure in 5 Stunden zutropfen sowie 18,65 g einer 20 %igen Na-peroxodisulfatlösung und 18,65 g einer 20 %igen Na-hypophosphitlösung in 5,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren.

35

Beispiel 2:

40

15

In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflussskühler und Tropftrichter wird 200 g Diallylamin + 20EO gelöst in 294,91 g Wasser vorgelegt und aufgeheizt bis 100°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei Rückfluss 58,93 g Acrylsäure in 5 Stunden zutropfen sowie 19,4 g einer 20 %igen Na-peroxodisulfatlösung und 19,4 g einer 20 %igen Na-hypophosphitlösung in 5,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren.

Beispiel 3:

10

In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflussskühler und Tropftrichter wird 347,45 g Wasser vorgelegt und aufgeheizt bis 100°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei Rückfluss 198,14 g Diallylamin + 20EO, mit 24,24 g Dimethylsulfat quarterniert, gelöst in 55,6 g Wasser und 58 g Acrylsäure in 5 Stunden zutropfen sowie 21,05 g einer 20 %igen Na-peroxodisulfatlösung und 14 g einer 20 %igen Na-hypophosphitlösung in 5,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren.

20 Beispiel 4:

In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflussskühler und Tropftrichter wird 325,63 g Wasser vorgelegt und aufgeheizt bis 100°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei Rückfluss 290,22 g Diallylamin + 40EO gelöst in 156,28 g Wasser und 45 g Acrylsäure in 5 Stunden zutropfen sowie 25,13 g einer 20 %igen Na-peroxodisulfatlösung und 16,72 g einer 20 %igen Na-hypophosphitlösung in 5,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren.

30

Beispiel 5:

In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflussskühler und Tropftrichter wird 346,45 g Wasser vorgelegt und aufgeheizt bis 100°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei Rückfluss 233,15 g Diallylamin + 40EO, mit 15,01 g Dimethylsulfat quarterniert, gelöst in 62,04 g Wasser und 36 g Acrylsäure in 5 Stunden zutropfen sowie 21,3 g einer 20 %igen Na-peroxodisulfatlösung und 14,2 g einer 20 %igen Na-hypophosphitlösung in 5,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren.

40

Beispiel 6:

- 5 In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflussskühler und Tropftrichter wird 281,42 g Wasser vorgelegt und aufgeheizt bis 100°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei Rückfluss 250,32 g Diallylamin + 40EO gelöst in 134,49 g Wasser und 38,78 g Acrylsäure mit 0,217 g Hydrochinon-monomethylether in 5 Stunden zutropfen sowie 21,71 g einer 20 %igen Na-peroxodisulfatlösung und 14,43 g einer 20 %igen Na-hypophosphitlösung in 5,25
10 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren bis pH 6,5 – 7,0.

Beispiel 7:

- 15 In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflussskühler und Tropftrichter werden 317,43 g Wasser und 96,00 g Diallylamin + 20EO vorgelegt und aufgeheizt bis 100°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei Rückfluss 96,00 g Diallylamin + 20EO gelöst in 51,69 g Wasser mit 3,73 g Na-hypophosphit und 56,57 g Acrylsäure in 10 Stunden zutropfen sowie 18,65 g
20 einer 20 %igen Na-peroxodisulfatlösung in 10,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren bis pH 6,5 – 7,0.

Beispiel 8:

- 25 In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflussskühler und Tropftrichter werden 209,23 g Wasser und 61,98 g Diallylamin + 40EO vorgelegt und aufgeheizt bis 100°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei Rückfluss 61,98 g Diallylamin + 40EO gelöst in 33,37 g Wasser mit
30 2,15 g Na-hypophosphit und 19,21 g Acrylsäure in 10 Stunden zutropfen sowie 10,75 g einer 20 %igen Na-peroxodisulfatlösung in 10,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren bis pH 6,5 – 7,0.

Beispiel 9:

- 35 In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflussskühler und Tropftrichter wird 26,70 g Wasser vorgelegt und aufgeheizt bis 100°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei Rückfluss 154,40 g
40 Diallylamin + 20EO gelöst in 83,14 g Wasser und 45,59 g Acrylsäure in 5 Stunden

zutropfen sowie 3,0g VA 086 – Azo Starter in 127,0 g Wasser gelöst und 15,0 g einer 20 %igen Na-hypophosphitlösung in 5,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren bis pH 6,5 – 7,0.

5

Beispiel 10:

In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 187,18 g Wasser und 58,10 g Diallylamin + 40EO vorgelegt und aufgeheizt bis 70°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei erreichter Temperatur 58,10 g Diallylamin + 40EO gelöst in 31,28 g Wasser mit 0,64 g Na-hypophosphit und 11,26 g Acrylsäure in 10 Stunden zutropfen sowie 12,73 g einer 15 %igen Na-peroxodisulfatlösung in 10,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren bis pH 6,5 – 7,0.

10

15

Beispiel 11

In einen 1 l Glasreaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoff-Einleitung, Rückflusskühler und Tropftrichter wird 210,00 g Wasser und 89,86 g Diallylamin + 40EO vorgelegt und aufgeheizt bis 70°C. Zum Inertisieren Stickstoff in den Reaktor einleiten. Bei erreichter Temperatur 17,41 g Acrylsäure, 201,5 g 50 %ige wässrige Lösung von Polyethylenglykolmethylether-methacrylat (Fa. Aldrich, Mn ca. 2080) und 1,04 g Natriumhypophosphit in 9 Stunden zutropfen sowie 13,50 g einer 23,1 %igen Na-peroxodisulfatlösung in 9,25 Stunden. Um die Copolymerisation zu vervollständigen 1 Stunde nachpolymerisieren, anschließend kühlen und mit 50 %iger Natronlauge neutralisieren bis pH 6,5 – 7,0.

20

25

30 Prüfverfahren für Betonfließmittel auf Basis der EN 196 bzw. DIN 18555 Teil 2:

Geräte:

- Mischer Typ 203 (Fa. Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)
- 35 - Stoppuhr
- Laborwaage (Genauigkeit ± 1 g)
- Ausbreittisch d=300mm Typ ? (Fa. Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)
- Setztrichter
- Tropftrichter mit Schlauchanschluss
- 40 - Löffel

18

- Luftporengehaltmessgerät (Fa. Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)
- Rütteltisch Typ 2.0233 (Fa. Testing Bluhm und Feuerhard GmbH)
- Prismenform ($L * B * H = 16 \text{ cm} * 4 \text{ cm} * 4 \text{ cm}$)

5 Einsatzstoffe: Zement : Zuschlag 1:3; Sieblinie 0/2

1500 g Normsand CEN I – III

500 g Heidelberger Zement CEM I 32,5 R

225 g Wasser (ggf. incl. Fließmittel)

10

⇒ W/Z 0,45

Fließmittel: Das Fließmittel wird ca. 1d vor der Prüfung mit 0,1-0,3% eines geeigneten Entschäumers versetzt.

15

Anmerkung: Der Fließmittelzusatz wird als Festsubstanz berechnet, bezogen auf den Zementanteil. Die durch das Fließmittel zugefügte Wassermenge wird bei der Berechnung der Gesamtwassermenge zur Einstellung des W/Z- Wertes berücksichtigt.

20 Durchführung der Prüfung

a) Herstellung des Mörtels

Die gesamte Menge der Trockenmischung (Zement + Sand) wird 1 min. mit dem
25 Mischer Typ 203 homogen gemischt.

Anschließend wird mittels Tropftrichter die Nasskomponente¹ über einen Zeitraum von 30 sek. kontinuierlich zu dosiert.

30 Nach 3 Minuten Nachrührzeit ist die Herstellung des Mörtels beendet.
Anschließend erfolgt die erste Messung des Ausbreitmaßes

Wasser oder Wasser/Fließmittel- Gemisch

35 b) Ausbreitversuch nach DIN 18555 Teil 2

Zur Bestimmung des Ausbreitmaßes ist der Setztrichter mittig auf die Glasscheibe des Ausbreitmaßtisches zu stellen, der Mörtel in zwei Schichten einzufüllen und jede Schicht durch Andrücken mit dem Löffel zu verdichten. Während des Einfüllens ist der
40 Setztrichter mit einer Hand auf die Glasplatte zu drücken.

Der überstehende Mörtel ist abzustreichen und die freie Fläche des Ausbreitmaßtisches zu reinigen. Anschließend ist der Setztrichter langsam senkrecht nach oben zu ziehen und der Mörtel auf der Glasplatte mit 15 Hubschlägen auszubreiten.

Nun ist der Durchmesser des ausgebreiteten Mörtels in zwei rechtwinklig zueinander stehenden Richtungen zu messen. Das Ergebnis ist in cm auf 0,5 cm als arithmetisches Mittel anzugeben.

Die Bestimmung erfolgt nach 5, 30, 60, und 90 Minuten. Vor jeder Messung wird der Mörtel kurz aufgerührt.

c) Luftgehalt des Mörtels in Anlehnung an DIN 18555 Teil 2

Der Luftgehalt des Frischmörtels wird mit einem justierten Prüfgerät von 1dm³ Inhalt nach dem Druckausgleichsverfahren gemessen.

Dazu füllt man den 1 l Behälter des Luftporengehaltmeßgerätes mit Mörtel, während der Mörtel 60 s lang auf dem Rütteltisch verdichtet wird.

Anschließend wird das Oberteil des Prüfgerätes auf den gesäuberten Schliffrand des Behälters gesetzt und das Gerät verschlossen.

Das noch freie Volumen des Gerätes wird mit Wasser gefüllt. In der Kammer wird ein definierter Druck erzeugt. Nach erfolgtem Druckausgleich wird der Luftporengehalt auf der am Oberteil angebrachten Skala direkt abgelesen.

Der Luftporengehalt, ausgedrückt als Volumenanteil in %, wird mit einer Messgenauigkeit von 0,1 % angegeben.

| | Feststoff [%] | pH-Wert | K-Wert [1% in H ₂ O] | Mn Zahlen mittel | Mw Gewicht smittel | Fließ- mittel Dosieru- ng | Ausbreitmaß | | | |
|---------|------------------|---------|---------------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | | | 5 Min | 30 Min | 60 Min | 90 Min |
| Bsp. 1 | 38,8 | 6,9 | 24,9 | 5400 | 19700 | 0,20% | 17,5 | 16,4 | 15,3 | 14,3 |
| Bsp. 2 | 44,2 | 6,9 | 26,8 | 5900 | 24500 | 0,20% | 17,1 | 15,9 | 15,8 | 14,4 |
| Bsp. 3 | 38,6 | 6,7 | 22,9 | 6000 | 35900 | 0,30% | 17,0 | 15,3 | 14,5 | 14,6 |
| Bsp. 4 | 39,4 | 6,8 | 29,5 | 5200 | 19600 | 0,30% | 18,1 | 18,1 | 17,2 | 16,7 |
| Bsp. 5 | 41,7 | 7,0 | 24,2 | 4100 | 12200 | 0,30% | 16,1 | 15,2 | 13,5 | 13,7 |
| Bsp. 6 | 39,5 | 6,9 | 27,8 | 8200 | 30100 | 0,30% | 18,5 | 17,9 | 17,2 | 16,2 |
| Bsp. 7 | 38,5 | 6,8 | 26,7 | 5900 | 19600 | 0,20% | 16,7 | 15,6 | 13,8 | - |
| Bsp. 8 | 36,2 | 7,0 | 27,3 | 5300 | 15000 | 0,20% | 16,6 | 15,8 | 13,4 | - |
| Bsp. 9 | 38,2 | 6,7 | 30,2 | 6800 | 21500 | 0,20% | 15,6 | 14,9 | 13,5 | - |
| Bsp. 10 | 35,5 | 6,9 | 32,6 | 6400 | 33000 | 0,20% | 18,1 | 16,8 | 15,4 | 14,7 |
| Bsp. 11 | 39,0 | 6,7 | 42,1 | 9100 | 84000 | 0,20% | 15,6 | 15,6 | 14,3 | 13,0 |

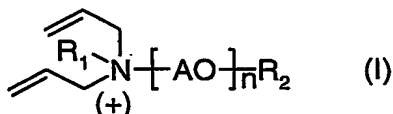
Patentansprüche

1. Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polymerisate enthaltend

- 5 (a) mindestens ein alkoxyliertes Diallylaminderivat (Monomer A)
 (b) mindestens eine ethylenisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure, deren Anhydride oder Gemische davon (Monomer B) sowie
 (c) gegebenenfalls eines oder mehrere weitere ethylenisch ungesättigte Monomere C.

10

2. Polymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer A mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I eingesetzt wird



15

wobei

AO ein C₁-C₁₂-Alkylenoxid, Styroloxid oder ein Gemisch von zwei oder mehr Arten hiervon bedeutet, wobei die zwei oder mehr Arten entweder in Blockform oder in statistischer Form aneinander gefügt sein können,

20

n eine ganze Zahl von 2 bis 200

R₁ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder einen gegebenenfalls substituierten Benzylrest bedeutet und

25

R₂ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₁-C₃₀-Alkanoyl, C₇-C₂₁-Aroyl, Schwefelsäure(halb)ester, Phosphorsäureester, NR'R'', NR'R''R'''³⁺ bedeutet und

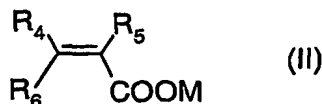
R', R'', R''' jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, einen geradkettig oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkyl- oder einen geradkettig oder verzweigten C₁-C₂₀-Hydroxyalkylrest bedeuten.

30

3. Polymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer B mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel II oder deren Anhydride eingesetzt werden

35

22



wobei

- 5
10
15
20
25
30
35

R_4, R_5 unabhängig voneinander entweder gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C_1-C_6 -Alkyl bedeuten,
 R_6 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl oder eine Gruppe COOM bedeutet und
 M Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallion, Ammonium oder ein organisches Ammoniumion bedeutet.

 4. Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Monomere A zu den Monomeren B 1 : 1 bis 1 : 6 beträgt.
 5. Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Monomere A zu den Monomeren B 1 : 2 bis 1 : 5 beträgt.
 6. Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w der Polymerisate im Bereich von 1000 bis 100 000 liegt.
 7. Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen K-Wert von 20 bis 50 aufweisen.
 8. Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, erhältlich durch radikalische Polymerisation der Monomere A mit Monomeren B sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren C.
 9. Verwendung der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Additiv in mineralischen Baustoffen, Waschmitteln oder in kosmetischen Mitteln.
 10. Verwendung der Polymerisate gemäß Anspruch 9, als Additive in mineralischen Baustoffen.
 11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei die zu polymerisierende Monomerenmischung

1-70 Mol.-% Monomer A
10-99 Mol.-% Monomer B und
0-50 Mol.-% Monomer C enthält.

- 5 12. Zement-Dispergiermittel, enthaltend mindestens ein Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
13. Mineralischer Baustoff enthaltend Zement, Wasser, wenigstens ein Polymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, sowie weitere übliche Zuschlagstoffe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F226/04 C04B24/26 C04B24/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | US 4 706 755 A (BANDLISH BALDEV K ET AL) 17 November 1987 (1987-11-17) the whole document | 1-13 |
| A | US 6 242 101 B1 (ENENKEL PETER ET AL) 5 June 2001 (2001-06-05) the whole document | 1-13 |
| A | US 5 849 853 A (SCHADE CHRISTIAN) 15 December 1998 (1998-12-15) the whole document | 1-13 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2004

Date of mailing of the international search report

11/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Trauner, H-G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006648

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|--|--|
| US 4706755 | A | 17-11-1987 | AT 66048 T DE 3680705 D1 EP 0201355 A2 JP 62017294 A US 4657948 A | 15-08-1991 12-09-1991 12-11-1986 26-01-1987 14-04-1987 |
| US 6242101 | B1 | 05-06-2001 | DE 19814872 A1 DE 59910159 D1 EP 0947565 A1 JP 11322865 A | 07-10-1999 16-09-2004 06-10-1999 26-11-1999 |
| US 5849853 | A | 15-12-1998 | DE 19600405 A1 DE 59700377 D1 EP 0783004 A1 ES 2135956 T3 JP 9291105 A | 10-07-1997 07-10-1999 09-07-1997 01-11-1999 11-11-1997 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006648

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F226/04 C04B24/26 C04B24/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US 4 706 755 A (BANDLISH BALDEV K ET AL) 17. November 1987 (1987-11-17) das ganze Dokument | 1-13 |
| A | US 6 242 101 B1 (ENENKEL PETER ET AL) 5. Juni 2001 (2001-06-05) das ganze Dokument | 1-13 |
| A | US 5 849 853 A (SCHADE CHRISTIAN) 15. Dezember 1998 (1998-12-15) das ganze Dokument | 1-13 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/11/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Trauner, H-G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006648

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4706755 | A | 17-11-1987 | AT 66048 T | 15-08-1991 |
| | | | DE 3680705 D1 | 12-09-1991 |
| | | | EP 0201355 A2 | 12-11-1986 |
| | | | JP 62017294 A | 26-01-1987 |
| | | | US 4657948 A | 14-04-1987 |
| US 6242101 | B1 | 05-06-2001 | DE 19814872 A1 | 07-10-1999 |
| | | | DE 59910159 D1 | 16-09-2004 |
| | | | EP 0947565 A1 | 06-10-1999 |
| | | | JP 11322865 A | 26-11-1999 |
| US 5849853 | A | 15-12-1998 | DE 19600405 A1 | 10-07-1997 |
| | | | DE 59700377 D1 | 07-10-1999 |
| | | | EP 0783004 A1 | 09-07-1997 |
| | | | ES 2135956 T3 | 01-11-1999 |
| | | | JP 9291105 A | 11-11-1997 |